

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1231
REPUBLIK ÖSTERREICH



PATENTURKUNDE

GEMÄSS DEM PATENTGESETZ IST

**FÜR DIE IN DER ANGEFÜGTEN PATENTSCHRIFT
BESCHRIEBENE ERFINDUNG
EIN PATENT UNTER DER**

N^o 409629

ERTEILT WORDEN.

WIL AM 25. Sep. 2002

**ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
PATENTREGISTER**

Whlman



**DIE JAHRESGEBÜHREN
WERDEN ALLJÄHRLICH FÄLLIG AM 15. FEBRUAR**

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 409 629 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1559/2000
(22) Anmeldetag: 14.09.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.02.2002
(45) Ausgabetag: 25.09.2002

(51) Int. Cl.⁷: **C08F 6/00**

(56) Entgegenhaltungen:
DE 2946026A1 JP 55-49150A

(73) Patentinhaber:
DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA GMBH
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) WASCHVERFAHREN ZUR REINIGUNG VON N-BZW. AMINO- ODER AMMONIUMGRUPPEN
HALTIGEN POLYMEREN

(57) Waschverfahren zur Reinigung von N- bzw. Amin-
oder Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend
kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenio-
nen, bei welchem die durch Polymerisation und Vernetzung
erhaltenen, ausgelagerten Polymere

- a) durch Zugabe einer Base deprotoniert,
- b) die deprotonierten Polymere gewaschen werden,
dann
- c) in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder
in einem organischen Lösungsmittel/Wassergem-
isch durch Zugabe einer Säure reprotoniert wer-
den, worauf
- d) gegebenenfalls zur Schrumpfung der Gele mit
einem organischen Lösungsmittel oder einem or-
ganischen Lösungsmittel / Wassergemisch gewa-
schen wird und gegebenenfalls
- e) im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a)
bis c) bzw. bis d) wiederholt werden.

AT 409 629 B

Die Erfindung betrifft ein Waschverfahren zur Reinigung von N-bzw. Amino- oder Ammoniumgruppen haltigen Polymeren, die beispielsweise in der Medizin zur Senkung des Cholesterinspiegels durch Bindung der Gallensäuren bzw. von Gallensäurensalzen bzw. bei der Behandlung von Dialyse- und Prädialysepatienten zur Bindung von Phosphaten eingesetzt werden.

5 N-bzw. Amino- oder Ammoniumgruppen-haltige Polymere sind Polymere mit kationischen Gruppen und geeigneten Gegenionen, die gegebenenfalls hydrophobe Gruppen enthalten können. Die kationischen Gruppen leiten sich dabei beispielsweise von Aminen oder Ammoniumgruppen ab.

10 Hydrophobe Gruppen sind beispielsweise N- bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltige Seitenketten oder Alkylseitenketten, die durch chemische Reaktion mit dem Polymernetzwerk kovalent verknüpft sind.

Geeignete Polymer sind bereits aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, US 5 624 963, US 5 496 545 u.s.w., bekannt.

15 Die Herstellung dieser Polymere erfolgt analog dem Stand der Technik, etwa durch Polymerisation der entsprechenden Monomere, wobei die Vernetzung entweder durch Zugabe des Vernetzungsmittels zum Reaktionsgemisch während der Polymerisation oder im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgt. Nach der entsprechenden Gelierzeit werden die erhaltenen Gele gegebenenfalls geschnitten bzw. zerkleinert und gewaschen. Gemäß dem bereits zitierten Stand der Technik erfolgt das Waschen mittels Wasser, Alkohol bzw. Wasser/Alkohol-Gemischen. Der Nach-
20 teil der bisher üblichen Waschmethoden liegt, wie Erfahrungswerte sowie Versuche zeigten, einerseits im enorm hohen Alkoholverbrauch und andererseits im äußerst geringen Durchsatz, der auf die starke Quellung des Gels während des Waschvorganges zurückzuführen ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach eine verbesserte Waschmethode für N-bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltige Polymere, insbesondere für Phosphat- oder Gallensäurebindende Polymere zu finden, die einen im Vergleich zum Stand der Technik geringeren Alkoholverbrauch bei erhöhtem Durchsatz gewährleistet.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch ein Waschverfahren gelöst werden, das Deprotonierungs- und Reprotonierungsschritte, bevorzugt einen Deprotonierungs- und einen Reprotonierungsschritt enthält.

30 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Waschverfahren zur Reinigung von N-bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die durch Polymerisation und Vernetzung erhaltenen, ausgelierten Polymere

- a) durch Zugabe einer Base deprotoniert,
- 35 b) die deprotonierten Polymere gewaschen werden, dann
- c) in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert werden, worauf
- d) gegebenenfalls zur Schrumpfung der Gele mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösungsmittel / Wassergemisch gewaschen wird und gegebenenfalls
- 40 e) im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. bis d) wiederholt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden N- bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltige Polymere, bevorzugt Phosphat- oder Gallensäurebindende Polymere aufgearbeitet.

Bei diesen Polymeren handelt es sich um Polymere, die beispielsweise in WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, US 5 624 963 und US 5 496 545 beschrieben sind.

45 Für das erfindungsgemäße Waschverfahren eignen sich insbesondere kationische Polymere. Zu den kationischen Polymeren gehören u.a. solche Polymere, die ein Amin-N-Atom enthalten wie etwa primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder Salze davon, und/oder quaternäre Ammoniumgruppen enthalten. Zusätzliche kationische Gruppen beinhalten Amidino, Guanidino, Imino u.s.w.

50 Das kationische Polymer zeichnet sich dadurch aus, dass es beim physiologischen pH-Wert eine positive Ladung aufweist.

Beispiele für geeignete kationische Polymere beinhalten Polyvinylamine, Polyallylamine, Polydiallylamine, Polyvinylimidazole, Polydiallylalkylamine, Polyethylenimine, u.s.w., sowie Polymere enthaltend die aus beispielsweise WO 98/43653, Seite 4f.; US 5,496,545, Spalte 2 bis 4; US 5,624,963; WO 98/29107 u.s.w. bekannten, sich wiederholenden Einheiten.

Das kationische Polymer kann gegebenenfalls noch mit einem hydrophoben Polymer bzw. einer hydrophoben Komponente, wie etwa in WO 98/43653, WO 99/33452 oder WO 99/22721 u.s.w. beschrieben, kombiniert werden.

Die eingesetzten Polymere sind zudem vernetzt. Die Vernetzung kann dabei bereits während der Polymerisation oder aber auch erst im Anschluss an die Polymerisation durchgeführt werden. Geeignete Vernetzungsmittel beinhalten die aus dem bereits zitierten Literaturstellen bekannten Vernetzungsmittel. Beispiele dafür sind Epichlorhydrin, Succinyldichlorid, Ethylendiamin, Toluoldiisocyanat, Diacrylate, Dimethacrylate, Methylenbisacrylamide, Dichlorethan, Dichlorpropan, u.s.w.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polymere weisen weiters negativ geladene Gegenionen auf. Diese Gegenionen können organische oder anorganische Ionen oder Kombinationen davon sein. Geeignete Gegenionen beinhalten ebenfalls die aus dem bereits zitierten Stand der Technik bekannten Gegenionen. Beispiele für geeignete anorganische Ionen sind Halogenide, insbesondere Chlorid, Phosphate, Phosphite, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Bisulfate, Hydroxide, Nitrate, Persulfate, Sulfite und Sulfide. Beispiele für geeignete organische Ionen sind Acetate, Ascorbate, Benzoate, Lactat, Fumarat, Maleat, Pyruvat, Citrate, Dihydrogencitrate, Hydrogencitrate, Propionat, Butyrat, Oxalate, Succinate, Tartrate, Cholate u.s.w..

Die Herstellung der Polymere erfolgt gemäß dem Stand der Technik, etwa wie in WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, US 5 624 963 und US 5 496 545 beschrieben.

Im Anschluss an die Polymerisation, Vernetzung und Gelierzeit erfolgt sodann die erfindungsgemäße Aufarbeitung, der in Gelform erhaltenen Polymere. Das aufzureinigende bzw. zu waschende Gel wird gegebenenfalls vorerst noch zerkleinert bzw. geschnitten.

Das Gel wird sodann im ersten Waschschrift a) bei einer Temperatur von 1 °C bis 100 °C, bevorzugt bei 5 bis 90 °C, besonders bevorzugt bei 10 bis 40 °C mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser), oder einem polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch und einer zur Deprotonierung geeigneten Base versetzt. Geeignete polare Lösungsmittel sind Formamid, Dimethylformamid (DMF), Acetonitril, Dimethylsulfoxyd (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Es können aber auch Gemische derselben oder Gemische mit Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Wasser verwendet. Geeignete Basen sind Hydroxide, wie etwa NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, NH₄OH, Carbonate, wie etwa Na₂CO₃, K₂CO₃ u.s.w.. Bevorzugt wird NaOH, KOH oder NH₄OH verwendet.

Die zu verwendende Menge an Base unterscheidet sich stark vom jeweiligen Gel, und hängt von der Menge der Gegenionen ab.

Pro mol Gegenionen werden dabei 0,1 bis 5 mol Base, bevorzugt 0,5 bis 3 mol und besonders bevorzugt 0,7 bis 2 mol Base zugesetzt. Größere Überschüsse an Base können gewünschtenfalls auch eingesetzt werden.

Anschließend wird 1 min bis 5 Stunden, bevorzugt 5 min bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 15 Minuten bis 1,5 Stunden, bevorzugt unter Rühren, suspendiert. Längere Rührzeiten sind gewünschtenfalls auch möglich. Nach dem Setzen lassen wird die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert. Bevorzugt wird bis zur Oberfläche des Gels abfiltriert.

In Schritt b) wird das suspendierte Gel bei einer Temperatur von 1 °C bis 100 °C, bevorzugt bei 5 bis 90 °C, besonders bevorzugt bei 10 bis 40 °C 1 bis 15-mal, bevorzugt bis 7-mal, unter Rühren mit Wasser, bevorzugt mit VE-Wasser, oder einem polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch gewaschen. Geeignete polare Lösungsmittel sind wiederum Formamid, Dimethylformamid (DMF), Acetonitril, Dimethylsulfoxyd (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Es können aber auch Gemische derselben oder Gemische mit Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Wasser verwendet. Die überstehende Lösung wird jeweils teilweise bis vollständig, bevorzugt bis zur Oberfläche des Gels, abfiltriert. Gegebenenfalls kann während des Schrittes b) zur Aufrechterhaltung der Salzkonzentration bzw. um die Quellung bei den einzelnen Waschschritten möglichst konstant zu halten, am Ende jeder Waschung ein geeignetes Salz, wie etwa NaCl, KCl, NH₄Cl oder LiCl u.s.w. zugesetzt werden, sodass eine ca. 0,01 bis 5%ige, bevorzugt 0,2 bis 2%ige Salzlösung entsteht. Durch die Zugabe des Salzes wird eine Schrumpfung des Gels erreicht, so dass eine raschere Absaugung des Waschmediums erfolgen kann.

In Schritt c) wird das Gel in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert. Geeignete organische Lösungsmittel sind dabei lineare, verzweigte oder cyclische C₁-C₁₀-Alkohole mit 1 bis 3 OH-

Gruppen, wie etwa Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol, Hexanol, Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol Cyclohexandiol, Glykol, Glycerin u.s.w., sowie Ketone, wie etwa Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon u.s.w., Nitrile, wie etwa Acetonitril u.s.w. und Ether, wie etwa Tetrahydrofuran, Methyltert.-butylether, Dimethoxyethan, u.s.w.

Bevorzugt werden C₁-C₄-Alkohole, besonders bevorzugt Isopropanol eingesetzt. Unter organischem Lösungsmittel sind dabei auch Gemische der oben angeführten Lösungsmittel zu verstehen.

Bevorzugt wird ein organisches Lösungsmittel/Wassergemisch eingesetzt. Das Verhältnis von organischem Lösungsmittel zu Wasser liegt dabei in einem Bereich von 1/99 bis 99/1, bevorzugt von 30/70 bis 95/5 und besonders bevorzugt von 50/50 bis 90/10.

Als Säuren für die Reprotonierung eignen sich alle Mineralsäuren und organische Säuren, die zu den bereits angeführten Gegenionen führen.

Dies sind beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ u.s.w. sowie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Brenztraubensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Propionsäure, Weinsäure u.s.w..

Das Gel wird dabei zuerst in Wasser, dem organischen Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel/Wassergemisch gerührt. Die Rührzeit beträgt dabei wenige Minuten bis mehrere Stunden, bevorzugt 1 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt für 5 bis 30 Minuten. Längere Rührzeiten sind gewünschtenfalls auch möglich. Die Temperatur liegt wiederum zwischen 1 und 100 °C, bevorzugt 5 bis 90 °C, besonders bevorzugt 10 bis 40 °C. Dann wird mit jener Menge an Säure versetzt, die zur vollständigen oder teilweisen Reprotonierung der Amine im Polymer führt. Anschließend wird die überstehende Lösung wieder teilweise bis vollständig, bevorzugt bis zur Oberfläche des Gels, abfiltriert.

In Schritt d) wird gegebenenfalls zur Schrumpfung des Gels weitere ein bis 10 mal, bevorzugt 2 mal, mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösungsmittel / Wassergemisch im Verhältnis 1/99 bis 99/1, bevorzugt 30/70 bis 95/5 und besonders bevorzugt 50/50 bis 90/10, gewaschen.

Zuletzt wird das Lösungsmittel oder das Lösungsmittel / Wassergemisch abfiltriert, bis ein rieselfähiges Produkt erhalten wird.

Gegebenenfalls können im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. d) 1 bis 5mal, bevorzugt bis 2 mal, wiederholt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können N- bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltige Polymere, bevorzugt Phosphat- oder Gallensäurebindende Polymere mit einem im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich geringeren organischen Lösungsmittelverbrauch, der zumeist nur noch 1/5 der bisher üblichen Menge beträgt, bei vergleichsweise deutlich erhöhtem Durchsatz (bis zu einer Verdoppelung des Durchsatzes) gewaschen werden. Weiters ermöglicht das erfindungsgemäße Waschverfahren eine deutlich bessere Abtrennung sämtlicher Verunreinigungen und führt dadurch insbesondere zu einer deutlichen Reduktion des Gehaltes an löslichen Oligomeren bis hinab in den Bereich der Nachweisgrenze (< 0,1%).

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Waschung von Phosphat- oder Gallensäurebindenden Polymeren, die vernetzt sind und kationische N-haltige bzw. Amin- oder Ammonium-Gruppen, sowie geeignete Gegenionen enthalten. Bevorzugt wird das Verfahren jedoch zur Waschung von vernetzten Polyallylaminen und Polydiallylaminen eingesetzt.

Beispiel 1:

Herstellung eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polydiallylaminhydrochlorids analog dem Stand der Technik und Reinigung durch erfindungsgemäßes Waschverfahren:

Polymerisation:

In einem 1 l Schmizo wurden unter Stickstoffatmosphäre 448.5 g VE-Wasser und 192.5 g (1.97 mol) Salzsäure (37.4 %ig) vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von max. 35 °C wurden unter Kühlung mittels Thermokryostaten (10 °C) 191.0 g (1.97 mol) Diallylamin binnen 15 min. zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde mit Salzsäure oder Diallylamin der pH-Wert auf ca. 1.9 bis 2.0

bei 20 °C gestellt. Nach dem Aufheizen auf ca. 50 °C wurden 2.6 g (0.0096 mol) V-50-Initiator (Azodiisobutyramidin Dihydrochlorid) in 26.0 g VE-Wasser gelöst zugegeben, wobei die Reaktionsmischung auf 60 °C innerhalb 1 Stunde erwärmt wurde. Nach 12 Stunden wurden erneut 3.9 g (0.0144 mol) V-50-Initiator in 36.0 g VE-Wasser gelöst zugegeben. Abermals nach 12 Stunden wurden 3.9 g V-50-Initiator in 42.0 g VE-Wasser gelöst zugegeben. Die Ausbeute der wäßrigen etwa 27.5 %igen Lösung an Polydiallylamin Hydrochlorid betrug 930 g.

Vernetzung:

In einem 4.5 l Schmizo wurden 2000 g (4.116 mol) Polydiallylaminhydrochlorid-Lösung vorgelegt und mit 880 g VE-Wasser unter Rühren und Stickstoffspülung verdünnt. Anschließend wurde bei ca. 5 bis 10 °C mit 94 g (1.175 mol) Natronlauge (50 %ig) auf einen pH-Wert zwischen 10,4 - 10,8 gestellt. Die erhaltene Lösung wurde mindestens 60 Minuten gerührt und währenddessen auf 5 °C Innentemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 17.8 g (0.192 mol) Epichlorhydrin versetzt, 30 Minuten bei 5 °C gerührt und anschließend zum Gelieren in ein Plastikgefäß abgelassen. Die Ausbeute betrug 100 % der Theorie. Nach 24 Stunden Gelierzeit wurde das Gel zwei Mal durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1.5 mm gedrückt.

Waschen:

In einer Glassinternutsche (13 cm Ø) wurden 150 g geschnittenes Gel (Quader mit ca. 2 x 2 x 2 mm Kantenlänge) vorgelegt, mit 600 g VE-Wasser und 14 g NaOH (50 %ig) versetzt, 30 bis 40 Minuten lang unter Rühren suspendiert und anschließend nach dem Setzen lassen (ca. 2 min) bis zur Oberfläche abfiltriert. Anschließend wurde das suspendierte Gel ein Mal 30 Minuten lang unter Rühren mit 600 g VE-Wasser gewaschen und bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurde das suspendierte Gel 5 Mal 20 Minuten mit je 600 g VE-Wasser gerührt, wobei nach dieser 20 Minuten andauernden Rührzeit je Waschschrift 3 g NaCl dazugegeben wurden (ca. 0.5 %ige NaCl Lösung). Es wurde jeweils weitere 10 Minuten gerührt und wieder bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurden die Gelpartikelchen 15 Minuten mit 600 g Isopropanol / VE-Wasser (90/10 w/w) gerührt, wobei nach Zugabe von 11.6 ml konzentrierter HCl (37,4 %ig) weitere 20 Minuten gerührt (bis der pH-Wert der Waschlösung neutral oder leicht basisch war) und bis zur Oberfläche abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Gel zwei Mal 30 Minuten mit 250 g Isopropanol / VE-Wasser (75/25 w/w) gerührt und abfiltriert, bis das feuchte Produkt rieselfähig war. Man erhielt 68 g feuchtes Rohgel mit einem Trockensubstanzgehalt von 34 %.

Beispiel 2:

Herstellung eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polyallylaminhydrochlorides analog dem Stand der Technik und Reinigung durch erfindungsgemäßes Waschverfahren:

Vernetzung:

In einem 4.5 l Schmizo wurden 1500 g (8.02 mol) einer wäßrigen 50 %igen Polyallylaminhydrochlorid-Lösung (Fa. Salsbury Chemicals) vorgelegt und mit 1995 g VE-Wasser unter Rühren und Stickstoffspülung verdünnt. Anschließend wurde bei 10 °C mit 449 g (5.613 mol) Natronlauge (50 %ig) auf einen pH-Wert zwischen 10,3 - 10,6 gestellt. Die erhaltene Lösung wurde 60 Minuten gerührt und währenddessen auf 5 °C Innentemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 69.77 g (0.75 mol) Epichlorhydrin versetzt, 30 Minuten bei 5 °C gerührt und anschließend zum Gelieren in ein Plastikgefäß abgelassen. Die Ausbeute betrug 100 % der Theorie. Nach 24 Stunden Gelierzeit wurde das Gel zwei Mal durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1.5 mm gedrückt.

Waschen:

In einer Glassinternutsche (18 cm Ø) wurden 563 g geschnittenes Gel (Quader mit ca. 2 x 2 x 2 mm Kantenlänge) vorgelegt, mit 1500 g VE-Wasser und 27 g NaOH (50 %ig) versetzt, 30 bis 40 Minuten lang unter Rühren suspendiert und anschließend nach dem Setzen lassen (ca. 2 min) bis zur Oberfläche abfiltriert. Anschließend wurde das suspendierte Gel ein Mal 30 Minuten lang unter Rühren mit 1500 g VE-Wasser gewaschen und bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurde

das suspendierte Gel 5 Mal 20 Minuten mit je 1500 g VE-Wasser gerührt, wobei nach dieser 20 Minuten andauernden Rührzeit je Waschschrift 7.5 g NaCl dazugegeben wurden (ca. 0.5 %ige NaCl Lösung). Es wurde jeweils weitere 10 Minuten gerührt und wieder bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurden die Gelpartikelchen 15 Minuten mit 1400 g Isopropanol / VE-Wasser (80/20 w/w) gerührt, wobei nach Zugabe von 24 ml konzentrierter HCl (37,4 %ig) weitere 20 Minuten gerührt (bis der pH-Wert der Waschlösung neutral oder leicht basisch war) und bis zur Oberfläche abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Gel einmal 30 Minuten mit 900 g Isopropanol / VE-Wasser (80/20 w/w) gerührt und abfiltriert, bis das feuchte Produkt rieselfähig war. Man erhielt 255 g feuchtes Rohgel mit einem Trockensubstanzgehalt von 35 %.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Waschverfahren zur Reinigung von N- bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Polymerisation und Vernetzung erhaltenen, ausgeleiteten Polymere
 - a) durch Zugabe einer Base deprotoniert,
 - b) die deprotonierten Polymere gewaschen werden, dann
 - c) in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert werden, worauf
 - d) gegebenenfalls zur Schrumpfung der Gele mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösungsmittel / Wassergemisch gewaschen wird und gegebenenfalls
 - e) im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. bis d) wiederholt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als N- bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltige Polymere vernetzte, kationische Polymere eingesetzt werden, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder Salze davon und/oder quaternäre Ammoniumgruppen, Amidinogruppen, Guanidinogruppen oder Iminogruppen, sowie negativ geladene anorganische und/oder organische Gegenionen aus der Gruppe der Halogenide, Phosphate, Phosphite, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Bisulfate, Hydroxide, Nitrate, Persulfate, Sulfite und Sulfide; Acetate, Ascorbate, Benzoate, Lactate, Fumarate, Maleate, Pyruvate, Citrate, Dihydrogencitrate, Hydrogencitrate, Propionate, Butyrate, Oxalate, Succinate, Tartrate und Cholate enthalten, wobei die kationischen Polymere gegebenenfalls mit hydrophoben Polymeren bzw. Komponenten kombiniert sein können.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymere vernetzte Polyvinylamine, Polyallylamine, Polydiallylamine, Polyvinylimidazole, Polydiallylalkylamine oder Polyethylenimine mit geeigneten Gegenionen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Waschschrift a) das gegebenenfalls vorher zerkleinerte bzw. geschnittene Gel bei einer Temperatur von 1 bis 100 °C mit Wasser oder mit einem polaren Lösungsmittel aus der Gruppe Formamid, Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid oder mit einem Gemisch derselben oder mit einem Gemisch mit Wasser und einer zur Deprotonierung geeigneten Base aus der Gruppe NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, NH₄OH, Na₂CO₃ und K₂CO₃, versetzt wird, wobei pro mol Gegenion 0,1 bis 5 mol Base zugesetzt werden, anschließend 1 min bis 5 Stunden suspendiert wird und nach dem Setzen lassen die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) das suspendierte Gel bei einer Temperatur von 1 bis 100 °C 1 bis 15 mal mit Wasser oder mit einem polaren Lösungsmittel aus der Gruppe Formamid, Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid oder mit einem Gemisch derselben oder mit einem Gemisch mit Wasser gewaschen und jeweils die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert wird, wobei gegebenenfalls zur Aufrechterhaltung der Salzkonzentration am Ende jeder Waschung ein geeignetes Salz zugesetzt werden kann, sodass eine 0,1 bis 5%ige Salzlösung erhalten wird.

ieser
%ige
abfilt-
asser
linu-
erflä-
VE-
rhielt

Poly-
lurch
erten

smit-

oder
nen-

en.
amo-
pri-
Am-
gativ
nide,
Per-
Py-
ucci-
s mit

Poly-
oder

ege-
bis
Di-
oder
roto-
CO₃
den,
iber-

ierte
aren
oxyd
nem
voll-
ation
1 bis

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) als organisches Lösungsmittel lineare, verzweigte oder cyclische C₁-C₁₀-Alkohole mit 1 bis 3 OH-Gruppen aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol, Hexanol, Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclohexandiol, Glykol, Glycerin, sowie Ketone aus der Gruppe Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon, oder Nitrile und Ether aus der Gruppe Tetrahydrofuran, Methyltert.-butylether, Dimethoxyethan oder Gemische derselben verwendet werden, wobei im Falle von Lösungsmittel/Wassergemischen das Verhältnis in einem Bereich von 1/99 bis 99/1 liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) zur Reprotonierung Mineralsäuren oder organische Säuren eingesetzt werden, die zu den ursprünglich im Polymer vorhandenen Gegenionen führen.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt c) das Gel zuerst in Wasser, dem organischen Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel/Wassergemisch für wenige Minuten bis zu mehreren Stunden bei 1 bis 100 °C gerührt wird, dann mit jener Menge an Säure versetzt wird, die zur teilweisen bis vollständigen Reprotonierung führt, worauf die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) gegebenenfalls weitere 1 bis 10 mal mit dem organischen Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel/Wassergemisch gewaschen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beendigung des Waschverfahrens das organische Lösungsmittel oder das Lösungsmittel/Wassergemisch abfiltriert wird, bis ein rieselfähiges Produkt erhalten wird.

KEINE ZEICHNUNG